

Hidrologia isotópica no Instituto Tecnológico e Nuclear (ITN) – Casos de estudo

Paula GALEGO FERNANDES

PhD Hidrogeologia, ITN, Depart. Química, Estr. Nacional nº10, 2686-953 Sacavém, paulagf@itn.pt

Paula M. CARREIRA

PhD Hidrogeologia, ITN, Depart. Química, Estr. Nacional nº10, 2686-953 Sacavém, carreira@itn.pt

Dina NUNES

Licenciatura em Química Tecnológica, ITN, Depart. Química, Estr. Nacional nº10, 2686-953 Sacavém, dina@itn.pt

RESUMO

A determinação de isótopos ambientais estáveis e radioactivos em Hidrologia, isoladamente ou a par com as técnicas hidrológicas tradicionais (métodos hidrodinâmicos, hidrogeoquímicos) tem sido decisiva na investigação de problemas hidrogeológicos tais como a identificação de mecanismos de salinização em águas subterrâneas, a definição de áreas de recarga, a identificação de paleoáguas, a quantificação de mistura entre unidades hídricas, a datação dos recursos hídricos (tempo de trânsito, definição de linhas de fluxo etc.) e a origem de fontes poluidoras (matéria orgânica e/ou fertilizantes). Neste trabalho apresentam-se de uma forma sumária os resultados mais relevantes obtidos em estudos que envolvem a Hidrologia Isotópica focando-se fundamentalmente o estudo efectuado nos sistemas aquíferos Cretácico e Quaternário de Aveiro e na Bacia do Sado.

Palavras Chave: isótopos ambientais, hidrologia isotópica, altitude de recarga, tempo de residência, origem fontes poluidoras.

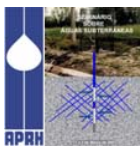
1 INTRODUÇÃO

Em estudos de Hidrologia e de Geoquímica Sedimentar os valores das razões isotópicas de carbono ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$), de azoto ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) e de oxigénio ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) são fundamentais na avaliação da qualidade dos recursos hídricos, na identificação da origem de matéria orgânica marinha e/ou continental e na identificação de alterações climáticas.

A determinação de isótopos ambientais estáveis (^2H , ^{13}C , ^{15}N e ^{18}O) e radioactivos (^3H e ^{14}C) em Hidrologia, isoladamente ou a par com as técnicas hidrológicas tradicionais (métodos hidrodinâmicos, hidrogeoquímicos) tem sido decisiva na investigação de problemas hidrogeológicos tais como a identificação de mecanismos de salinização em águas subterrâneas, a definição de áreas de recarga, a identificação de paleoáguas, a quantificação de mistura entre unidades hídricas, a datação dos recursos hídricos (tempo de trânsito, definição de linhas de fluxo etc.) e a origem de fontes poluidoras (matéria orgânica e/ou fertilizantes) (ARAGUÁS e GONFIANTINI, 1989; BLAVOUX *et al.* 1993; CARREIRA 1998; GIBSON *et al.* 2003; PILLA *et al.* 2003; PLUMMER, 1993).

As áreas estudadas, a primeira na bacia do Sado, corresponde a uma região em que a água subterrânea dos sistemas aquíferos da região é a principal fonte de abastecimento para a população, a actividade agro-pecuária e a actividade industrial e, a segunda pertencente à região do Baixo Vouga, corresponde a uma das regiões do País mais povoadas e desenvolvidas, nela estando instalados alguns dos mais importantes complexos industriais. Pelas razões apontadas, é de todo o interesse gerir este recurso, preservando a sua qualidade e quantidade.

No Alentejo a utilização de águas subterrâneas assumiu importância desde tempos históricos, imposta pelas suas condições climáticas (precipitação média anual das mais baixas do território português e os anos de seca muito frequentes), consistindo inicialmente no aproveitamento da água em nascentes e em captações rudimentares de níveis freáticos superficiais, que evoluíram para galerias e poços



revestidos de pedra e, posteriormente, também de tijolo. Esta utilização foi crescendo e em 1990, cerca de 295000 habitantes (54% da população residente) eram servidos por sistemas de abastecimento público baseados exclusivamente em águas subterrâneas, destacando-se 21 aglomerados urbanos com mais de 5000 habitantes e a maioria das comunidades rurais.

O abastecimento de água aos concelhos ribeirinhos de Aveiro tem sido efectuado desde sempre através de reservas hídricas subterrâneas. Actualmente o aproveitamento de água superficial verifica-se fundamentalmente nas proximidades dos rios, onde por extracção directa se utiliza a água superficial para regadio em culturas marginais. Até aos anos 60 a utilização de reservas hídricas subterrâneas, consistia principalmente na exploração das unidades quaternárias, devido à elevada produtividade dos estratos e à facilidade de exploração. Desde os anos sessenta, a principal fonte de abastecimento de água para uso urbano, industrial e agrícola é água subterrânea. A intensa exploração e a deficiente recarga natural dos sistemas aquíferos têm sido responsáveis pela descida dos níveis piezométricos, em particular nas proximidades da cidade de Aveiro. Paralelamente, têm sido registados aumentos pontuais de mineralização da água subterrânea. Actualmente a cidade de Aveiro é abastecida por água subterrânea do sistema aquífero Cretácico conjuntamente com água superficial do Vouga, permitindo assim a reposição dos níveis piezométricos deste sistema aquífero.

2 METODOLOGIA

Os métodos isotópicos apresentados neste trabalho foram realizados no Instituto Tecnológico e Nuclear – Sector Química, pelo Grupo de Química Analítica e Ambiente. Seguidamente descreve-se de forma sumária as técnicas existentes no ITN:

2.1 Isótopos ambientais estáveis (^2H , ^{13}C , ^{15}N e ^{18}O)

A utilização das espécies isotópicas estáveis faz-se sob a forma de diferenças relativas, ou seja, a partir da razão entre a espécie isotópica mais pesada e a espécie isotópica mais leve e mais abundante, comparada relativamente a um padrão específico. Dado que as diferenças isotópicas entre o padrão e as amostras são em geral muito pequenas os resultados isotópicos são expressos em notação delta (δ) relativamente a um padrão internacional. O valor δ é adimensional, expresso em permilagem (‰) e definido por:

$$\delta (\text{‰}) = [(R_{\text{amostra}} / R_{\text{padrão}}) - 1] \times 1000$$

R_{amostra} representa $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ou $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$; $R_{\text{padrão}}$ refere-se à mesma razão determinada no padrão.

Os padrões internacionais mais frequentemente utilizados em estudos de biogeoquímica isotópica são:

- V-SMOW – Vienna Standard Mean Ocean Water ($\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$) em Hidrologia isotópica;
- V-PDB – rostró de belemnite (*Belemnitella americana*), de idade cretácica e da formação Pee Dee da Carolina do Sul ($\delta^{13}\text{C}$ e $\delta^{18}\text{O}$);
- N_2 - azoto atmosférico ($\delta^{15}\text{N}$).

Os resultados isotópicos de $\delta^{18}\text{O}$ e de $\delta^2\text{H}$ determinados em amostras de água são expressos relativamente ao padrão internacional V-SMOW, que fixa, por convenção, o zero da escala $\delta^{18}\text{O}$ e da escala $\delta^2\text{H}$. O V-SMOW representa uma mistura de águas que reflectem a composição isotópica média da água de vários oceanos, que constituem o início e o fim do Ciclo Hidrológico. Os oceanos contêm cerca de 97 % da água existente na Hidrosfera, e apresentam na sua globalidade, uma composição isotópica aproximadamente uniforme, que expressa na notação delta, será próxima de zero (0 ‰), tanto para o $\delta^2\text{H}$ como para o $\delta^{18}\text{O}$ (GONFIANTINI, 1981).

A determinação da composição isotópica em oxigénio e em hidrogénio em amostras de água foi efectuada utilizando o espectrómetro de massa SIRA 10 da VG ISOGAS e recorrendo ao método de EPSTEIN e MAYEDA (1953) na determinação dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ e ao método de FRIEDMAN na



determinação dos valores de $\delta^2\text{H}$ (GONFIANTINI, 1981). A incerteza média associada a estes resultados é de 0.1 ‰ para as medições de oxigénio-18 e de 1 ‰ para as determinações de deutério. A determinação dos valores de $\delta^2\text{H}$ em amostras de água envolve três etapas principais (TANWEER, 1990). A primeira consiste na preparação de zinco metálico (fracção 0,8 a 1,0 mm), que é lavado com ácido nítrico a 1% e seco a uma temperatura de 250 °C, em linha de vazio. Segue-se a reacção de redução do zinco (0,28 g) com a amostra de água (8 μl), a uma temperatura superior a 480 °C em forno tubular e em atmosfera inerte, durante aproximadamente 30 minutos. Por último, determinam-se os valores de $\delta^2\text{H}$, através do H_2 resultante da reacção do zinco com a água.

Relativamente à determinação da composição isotópica de ^{18}O em amostras de água, o método utilizado e aperfeiçoado por EPSTEIN e MAYEDA (1953) consiste na obtenção de um equilíbrio isotópico entre um gás padrão (CO_2 de composição isotópica conhecida) e a amostra de água. Para tal, 3 ml de amostra de água são colocados num recipiente da linha de preparação de amostras (ISOPREP) acoplada ao espectrómetro de massa SIRA 10, no qual se introduz o gás padrão em atmosfera de vazio. Estas amostras são agitadas durante 4 horas a uma temperatura constante de 25 °C, de modo a ocorrer uma troca isotópica entre o oxigénio da molécula de água e o dióxido de carbono. Quando o equilíbrio isotópico é atingido o CO_2 é transferido da ISOPREP para o espectrómetro de massa para medição dos teores em oxigénio-18 da amostra de água.

Relativamente à determinação dos valores de $\delta^{15}\text{N}$ recorreu-se ao método proposto por SILVA *et al* (2000), aplicado a 26 amostras seleccionadas preferencialmente no aquífero quaternário, através do qual é possível extrair o nitrato de amostras de água recorrendo à utilização de resinas aniónicas e catiónicas. Posteriormente o nitrato é eluído da coluna de troca aniónica, neutralizado, convertido AgNO_3 e subsequentemente analisada a sua composição isotópica através de um analisador elementar associado ao espectrómetro de massa de isótopos leves referidos anteriormente.

2.2 Isótopos ambientais radioactivos (^3H , ^{14}C)

O método utilizado para a preparação de amostras de água tendo em vista a determinação do seu teor em trítio consiste em: destilação, enriquecimento electrolítico, neutralização e medição no espectrómetro de cintilação líquida PACKARD Tri-Carb 2000 CA/LL. O procedimento laboratorial encontra-se descrito em I.A.E.A. (1976).

O erro associado às medições depende do teor em trítio na amostra, variando nas determinações efectuadas na Unidade de Trítio do ITN em torno de 0,6 TU. A concentração em trítio em águas naturais é usualmente expressa em Unidades de Trítio (TU). Uma Unidade de Trítio corresponde a $^3\text{H}/^1\text{H} = 10^{-18}$, o que corresponde a 7.2 dpm (desintegrações por minuto) por litro de água, ou seja, 0,12 Bq/l (PAYNE, 1983).

Para a determinação do teor em radiocarbono (^{14}C) das águas subterrâneas procedeu-se *in situ* à precipitação do carbono inorgânico total dissolvido (CITD) através de reacção com cloreto de bário (BaCl_2), em condições de pH superiores a 9 (I.A.E.A., 1981). Já em laboratório (ITN) a partir do precipitado carbonato de bário (BaCO_3) realiza-se a síntese de benzeno, com vista à medição das taxas de contagem do ^{14}C através de um detector de cintilação líquida. As determinações foram efectuadas recorrendo ao contador de cintilação líquida PACKARD TRI-CARB 4530. Os resultados obtidos são expressos em percentagem de carbono moderno (pmc).

$$\text{pmc} = A_{\text{amostra}} / (A_{\text{ácido oxálico}} e^{\lambda(y-1950)}) \times 100 \%$$

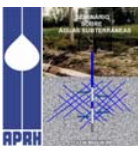
onde,

A_{amostra} – actividade específica do ^{14}C determinada na amostra

$A_{\text{ácido oxálico}}$ – actividade específica do ^{14}C determinada no ácido oxálico (padrão moderno de referência).

λ – 1/8267 anos

y – ano de contagem do ácido oxálico.



O valor médio do desvio padrão associado varia com a concentração em carbono na amostra, isto é, quanto menor o teor em carbono maior será o erro associado à medição. Por outro lado, no decorrer do processo de síntese de benzeno é sempre retirada uma amostra de dióxido de carbono para determinação do teor em carbono-13 por espectrometria de massa. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ constituem um dos parâmetros necessários para a correcção no cálculo da idade aparente da água subterrânea.

3 CASOS DE ESTUDO

3.1 Bacia do Sado

3.1.1 Enquadramento geológico e hidrogeológico

A Bacia do Sado compreende terrenos de natureza e de idade bastante diversos, abarcando duas eras geológicas: terrenos cenozóicos e paleozóicos. As formações cenozoicas dividem-se em três unidades principais (figura 1): Eocénico, Miocénico e Pliocénico (PIMENTEL, 1997).

O Eocénico apresenta uma diversidade sedimentológica traduzida por uma alternância e combinação das litofácies: arenosas, lutíticas e carbonatadas, apresenta espessuras muito variáveis, traduzindo em parte a irregularidade do próprio substrato paleozóico. Em traços gerais, a espessura aumenta de NE (Torrão-Vale do Guizo) para SW (Lagoa Salgada-Grândola), desde algumas dezenas de metros até próximo de duas centenas de metros (PIMENTEL, 1997).

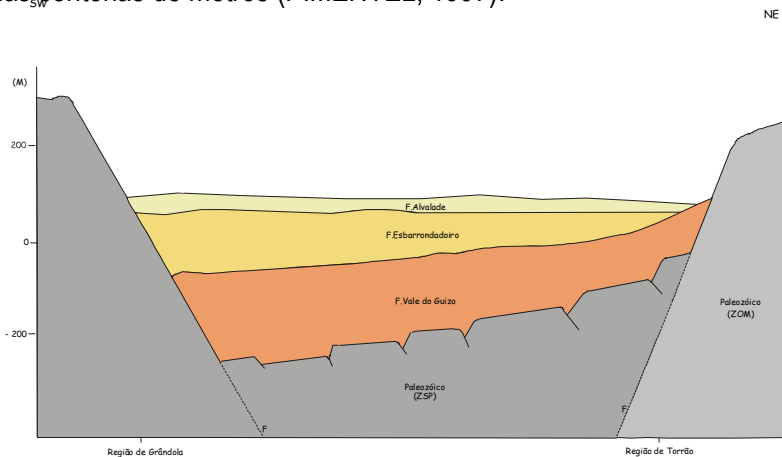


Figura 1 Corte geológico esquemático NE-SW na Bacia do Sado (in GALEGO FERNANDES, 2000).

O Miocénico apresenta um carácter predominantemente litoral da sedimentação de pequena profundidade. É composto essencialmente por conglomerados pouco espessos, biocalcarenítos (em camadas com certo desenvolvimento) e areias médias a finas, escasseando as argilas, em sequências positivas, de granulometria decrescente. A natureza da fácies detrítica, por vezes muito grosseira, indicia condições de hidrodinamismo acentuado e forte influência continental. Esta formação apresenta uma geometria tabular, decamétrica (50 a 100 m), sub-horizontal e com grande extensão lateral (GONÇALVES e ANTUNES, 1992; PIMENTEL, 1997).

Os depósitos do Pliocénico afloram em grande parte da extensão da Bacia do Sado. Esta formação apresenta uma geometria tabular e subhorizontal, cobrindo indiferentemente os terrenos das do Eocénico, Miocénico, ou mesmo Paleozóico. As espessuras são geralmente reduzidas, não ultrapassando na maioria dos casos os 20 metros. A diversidade sedimentológica dos depósitos é traduzida na alternância e combinação das seguintes litofácies: conglomeráticas, arenosas e lutíticas (PIMENTEL, 1997).

Estudos desenvolvidos na Bacia do Sado permitiram a identificação de dois importantes acidentes tectónicos: (i) a falha do Torrão de orientação WNW-ESE e com rejeito de aproximadamente 100m, que materializa o limite E desta bacia; (ii) a falha de Grândola de orientação WNW-ESE correspondendo ao limite Sul. Estudos geofísicos identificaram ainda duas importantes estruturas tectónicas que afectam os sedimentos miocénicos localizados na parte N da Bacia do Sado. O primeiro localizado no Vale do



Baixo Tejo (N30E), e o segundo N-S, detectado em profundidade responsável por uma estrutura do tipo graben que permite a subida de níveis de salmoura aprisionados no sedimentos ou água do mar antiga coeva da formação da bacia.

Na Bacia do Sado a recarga dos sistemas subterrâneos (Eocénico e Plio-Miocénico) efectua-se, quer directamente nas áreas aflorantes das formações sedimentares, quer indirectamente através da alimentação por parte de formações suprajacentes. As descargas efectuam-se, fundamentalmente, através das captações existentes, de nascentes e, provavelmente, de saídas naturais de água subterrânea no leito do Rio Sado ou afluentes.

A caracterização do fluxo subterrâneo e das superfícies piezométricas permitiu constatar que, não existem oscilações significativas dos níveis piezométricos entre a época de águas baixas e águas altas. É ainda possível, identificar três direcções de fluxo principais (figura 2): o fluxo regional de Sul para Norte, e os fluxos de Este para Oeste e Oeste para Este. Os fluxos de E para W e W para E resultam do levantamento do substrato paleozóico, provocados pelos *horsts* de Valverde, Pedrogão e Senhora das Chagas, que originam uma divergência na direcção de fluxo das águas subterrâneas da região (GALEGO FERNANDES, 2000).

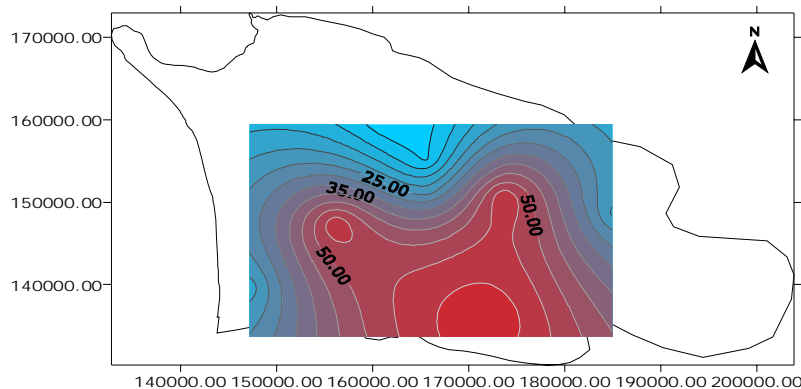


Figura 2 Mapa Piezométrico do sistema aquífero da Bacia do Sado – Campanha de Novembro 1999 (*in* GALEGO FERNANDES, 2004)

3.1.2 Resultados obtidos – Bacia do Sado

A composição isotópica das amostras de água subterrânea pertencentes às duas unidades analisadas (Eocénico e Plio-Miocénico) apresenta valores distintos. Na unidade do Eocénico os valores de $\delta^2\text{H}$ variam entre -30.8 e -24.1 ‰ e os valores de $\delta^{18}\text{O}$ entre -4.97 e -4.02 ‰. Para a unidade do Plio-Miocénico os intervalos são ligeiramente diferentes, entre -31.6 e -20.9 ‰ para o $\delta^2\text{H}$ e entre -5.00 e -3.00 ‰ para o $\delta^{18}\text{O}$ (GALEGO FERNANDES, 2004).

Os valores isotópicos médios obtidos em ambos aquíferos são ligeiramente diferentes, verificando-se que no aquífero Plio-Miocénico ocorrem valores de -29.6 ± 1.3 ‰ em deutério e -4.65 ± 0.28 ‰ em oxigénio 18, no Eocénico ocorrem valores de -28.7 ± 2.1 ‰ em deutério e -4.81 ± 0.11 ‰ em oxigénio 18. Na unidade Plio-Miocénica à medida que caminhamos para Norte verificam-se valores de $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ mais negativos comparativamente aos localizados junto ao bordo N da bacia sedimentar. Na unidade Eocénica, cujos pontos de amostragem se localizam numa zona de divergência de sentido de fluxo (SE para NW e NE para SW), constata-se que de acordo com o sentido de fluxo, os pontos localizados na linha de divergência se encontram mais positivos do que aqueles mais afastados (figura 3). É necessário ter, no entanto, em atenção que a recarga neste sistema aquífero é difusa e dispersa ao longo de toda a bacia, e como tal o comportamento referido anteriormente, se encontra diluído.

Relativamente aos teores em C^{14} verifica-se uma grande amplitude de valores, para ambas as unidades, de $1.44 \pm 0.37\%$ a $89.56 \pm 0.67\%$ para o Plio-Miocénico e entre $1.75 \pm 0.32\%$ a $100.34 \pm$



1.05% para o Eocénico. Os valores de $\delta^{13}\text{C}$ obtidos apresentam uma variação menor, entre -20.93 e -9.19 ‰ para o Plio-Miocénico e entre -20.44 e -9.5 ‰ para o Eocénico (GALEGO FERNANDES, 2004).

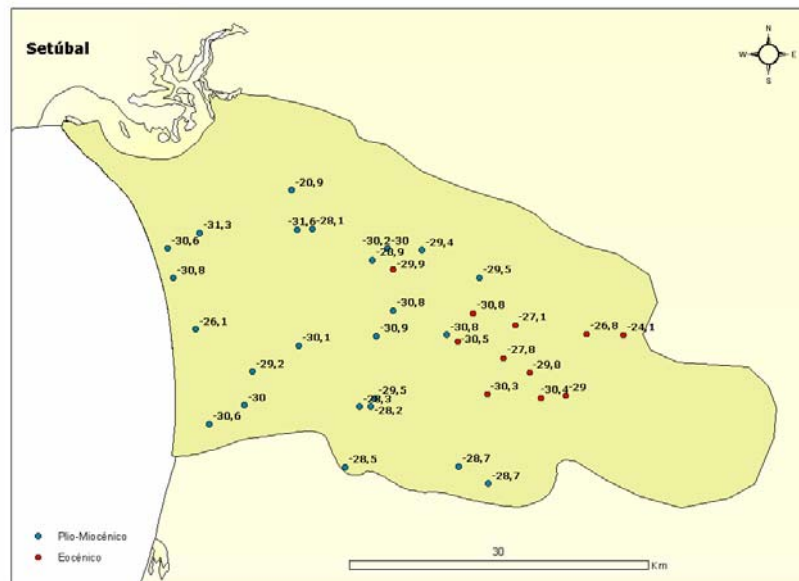


Figura 3 - - Distribuição espacial dos valores de $\delta^2\text{H}$ no sistema aquífero da Bacia do Sado. Resultados obtidos nas análises das amostras de águas pertencentes ao Eocénico e Plio-Miocénico. (in GALEGO FERNANDES, 2004)

Analisando os valores de trítio obtidos para as duas unidades, verifica-se que o intervalo de valores é significativamente diferente para o Plio-Miocénico e para o Eocénico, sendo entre o fundo (0 TU) e 8.9 ± 1 TU e o fundo a 3.8 ± 0.6 TU, respectivamente. As amostras que apresentam teores em trítio mais elevados, possuem valores em ^{14}C , superiores a 40 pmc, ou seja, amostras correspondentes a águas relativamente modernas. Tal facto poderá indicar a mistura com águas mais recentes, o que na região poderá ser frequente visto que a recarga da unidade Eocénica é efectuada sob a forma de recarga directa ou através da contribuição das camadas plio-miocénicas suprajacentes, conduzindo a uma mistura entre águas com idades diferentes (GALEGO FERNANDES, 2004).

Cruzando a informação hidrodinâmica com a distribuição espacial dos isótopos radioactivos de ^3H e ^{14}C , é possível constatar que o padrão de circulação obtido com base nestes isótopos é idêntico. No caso das amostras do Plio-Miocénico, estas indicam um sentido de fluxo de sul para norte, com águas mais recentes no limite sul e mais antigas a norte junto ao Rio Sado. Os teores das amostras do Eocénico, materializam os sentidos de fluxo de E-W e W-E, com águas mais modernas localizadas sobre o levantamento do paleozóico, na região de Valverde (figura 4).

A idade aparente em ^{14}C das amostras de água subterrânea das unidades do Plio-Miocénico e Eocénico do sistema aquífero da Bacia do Sado foi calculada através do modelo de GONFIANTINI (SALEM *et al*, 1980). As idades aparentes estimadas na unidade do Plio-Miocénico variam entre 1.89 e 30.48 ka BP e na unidade do Eocénico entre águas modernas e 30.88 ka BP.

Comparando as composições isotópicas das duas unidades é possível constatar que amostras com idades idênticas apresentam composições isotópicas distintas. O Eocénico evidencia uma composição isotópica mais enriquecida do que a unidade do Plio-Miocénico. Este enriquecimento diminui à medida que a idade das águas aumenta, isto é a composição isotópica das duas unidades vai se aproximando à medida que o tempo de residência aumenta.

Sabendo que este enriquecimento não resulta da influência da composição litológica é provável que, como resultado da presença de recarga difusa ao longo de toda a bacia e da contribuição do Plio-Miocénico nas águas do Eocénico, estarmos perante um fenómeno de mistura entre águas com idades

diferentes, cuja percentagem de mistura aumenta à medida que a idade das águas também aumenta (GALEGO FERNANDE, 2004).

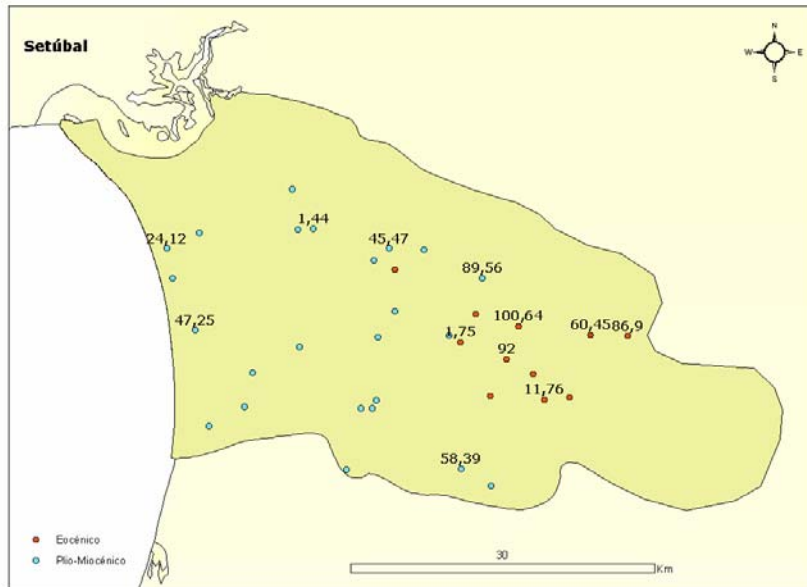


Figura 4 - Distribuição espacial dos valores de ^{14}C (pmc) em percentagem no sistema aquífero da Bacia do Sado. Resultados obtidos nas análises das amostras de águas pertencentes ao Eocénico e Plio-Miocénico. (in GALEGO FERNANDES, 2004)

3.2 Bacia do Baixo Vouga

Em consequência do enorme desenvolvimento industrial e populacional que se assiste na região de Aveiro, verifica-se desde então, a uma procura crescente de água para o abastecimento público. As unidades cretácicas passaram, desde essa altura, a constituir a reserva hídrica subterrânea mais importante da região. Por outro lado, regista-se um aumento dos níveis de poluição no aquífero Quaternário. Do ponto de vista hidrogeológico na região de Aveiro considera-se a existência de duas grandes unidades: o sistema aquífero Quaternário e o sistema multiaquífero Cretácico (figura 5).

3.2.1 Sistema Aquífero Quaternário

Instalados nos sedimentos quaternários, os poços e furos, relativamente superficiais, exploram as reservas hídricas existentes nos vários níveis de depósitos de praias antigas e de terraços fluviais. Estes depósitos situam-se a cotas sucessivamente mais baixas em direcção ao litoral, sendo reforçados para ocidente por uma cobertura eólica e dunar. O sistema aquífero Quaternário é controlado inferiormente pelo substrato argiloso impermeável do Cretácico superior (arenitos e argilas de Aveiro), ou pelos xistos do Maciço Hespérico.

No seu conjunto, os sedimentos quaternários apresentam uma espessura média de cerca de 40 m, verificando-se no entanto, aumentos de espessura para Oeste e para Sul, biselando à medida que se avança para Este e para Norte.

A recarga do sistema processa-se quase exclusivamente a partir da infiltração directa da precipitação. O sistema aquífero Quaternário é constituído por várias camadas sobrepostas, com ou sem ligação hidráulica, nas quais se pode individualizar dois grupos de unidades principais, respectivamente:

i) o primeiro é constituído pelas formações de idade plistocénica, representadas na região por terraços fluviais e praias antigas, correspondem a plataformas bem definidas constituindo formações aquíferas de carácter mais ou menos local, devido aos diferentes níveis altimétricos a que se encontram. São alimentados facilmente por recarga vertical ou lateral.

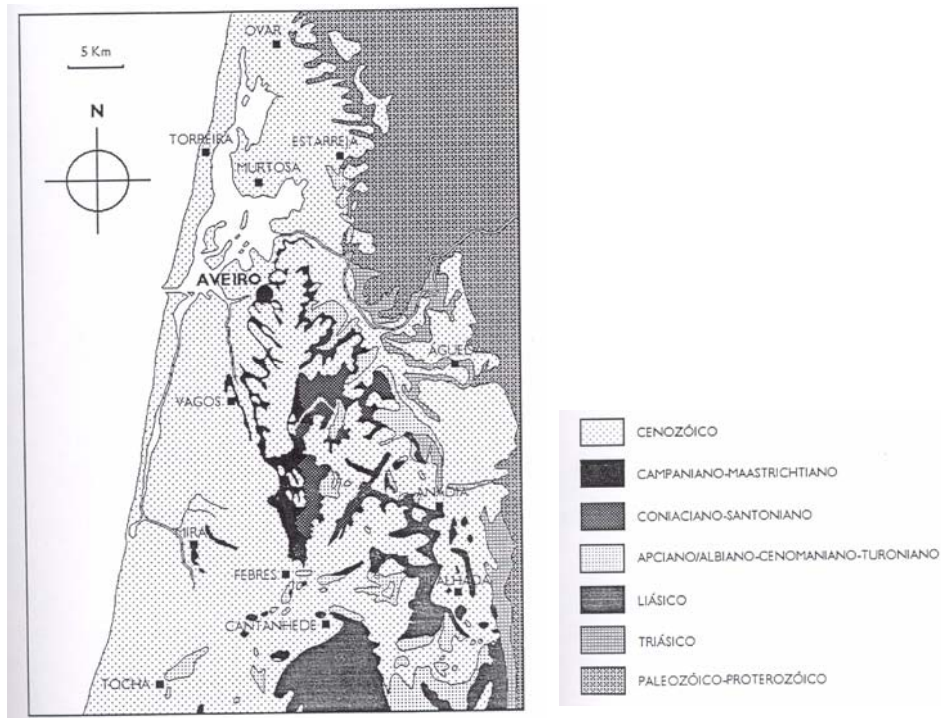


Figura 5 – Mapa Geológico de Aveiro simplificado (adaptado de ROCHA, 1993)

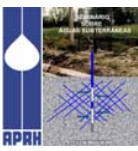
ii) o segundo, representado pelas camadas holocénicas, é constituído pelo sistema deltaico do rio Vouga, pelo sistema de praias e aluviões modernos. Nestas formações é possível considerar a existência de duas unidades aquíferas sobrepostas: uma superficial essencialmente arenosa, que se comporta hidraulicamente como um aquífero livre, assente sobre níveis de lodos orgânicos. A mais profunda é constituída fundamentalmente por areias grosseiras com passagem a argilas, apresentando características hidráulicas de um aquífero semi-confinado a confinado pelo tecto de lodos orgânicos (BARBOSA, 1981, PEIXINHO de CRISTO, 1985; MARQUES da SILVA, 1990).

3.2.2. Sistema Multiaquífero Cretácico

O sistema aquífero Cretácico do Baixo Vouga está instalado nas formações detríticas do Belasiano, nas camadas carbonatadas do Cenomaniano, na sequência detrítica do Turoniano e base do Coniaciano, constituindo, no seu conjunto, um sistema multiaquífero. Os xistos precâmbrios podem ser considerados impermeáveis e constituem grande parte da base deste sistema aquífero.

As cinco unidades cretácicas litostratigráficas descritas anteriormente apresentam comportamentos hidrogeológicos distintos, respectivamente:

- i) Arenitos e Argilas de Aveiro: constituem o tecto do sistema multiaquífero, é composto essencialmente por argilas e/ou margas e é considerada, a efeitos práticos, como impermeável. (SARAIVA *et al.*, 1983);
- ii) Grés Grosseiros Superiores: esta unidade é constituída por uma alternância de argilas e grés, observando-se um predomínio da componente argilosa no topo da formação. A heterogeneidade litológica reflete-se nas características hidrológicas da formação, ou seja, a zona média e superior apresenta um grau de permeabilidade baixo, que leva a um aumento na mineralização da água. (MARQUES da SILVA, 1990);



iii) Grés Micáceos Finos a Muito Finos: constituída por uma sequência negativa de areias muito finas a muito grosseiras, representa a unidade mais permeável de todo o sistema multiaquífero cretácico (MARQUES da SILVA, 1990).

iv) Formação Carbonatada: apresentando espessuras e fácies variadas ao longo da região do Baixo Vouga, com diminuição de possança de Sul para Nordeste.

v) Grés Grosseiros Inferiores: do ponto de vista litológico esta unidade apresenta características mais ou menos homogéneas.

Do ponto de vista hidráulico, o sistema multiaquífero Cretácico representa um sistema confinado, constituído por sequências sedimentares do Cretácico inferior ao Cretácico superior. Tendo em conta a piezometria em regime admite-se que o fluxo subterrâneo tivesse alguma concordância com a estrutura geral (em sinclinal) do sistema. Há direcções do fluxo natural convergentes para a zona central, tendo a direcção principal resultante uma orientação E-W (MARQUES da SILVA, 1990).

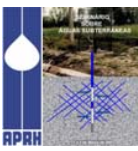
As formações permeáveis afloram apenas numa faixa estreita de orientação aproximadamente N-S, a Leste da bacia, a cerca de 25 km da linha de costa. Esta faixa representa a área de recarga do sistema e o fluxo subterrâneo principal, com a direcção aproximada E-W, segundo o eixo da estrutura. (PEIXINHO de CRISTO, 1985; MARQUES da SILVA, 1990).

3.2.3 Resultados obtidos – Bacia do Baixo Vouga

Sistema multiaquífero cretácico de Aveiro

O estudo desenvolvido no sistema multiaquífero Cretácico de Aveiro foi realizado utilizando essencialmente as variações isotópicas da água subterrânea determinadas nesse sistema e comparados com os valores obtidos no sistema aquífero Quaternário e com a precipitação regional (Figura 6A).

Os resultados obtidos através das técnicas isotópicas permitiram fazer a avaliação do efeito da exploração intensa e do enquadramento paleoclimático deste sistema aquífero na evolução climática do Globo, desde o último máximo glacial à actualidade. Durante o último máximo glacial (há cerca de 18 000 anos) o sistema multiaquífero Cretácico de Aveiro, localizado na costa litoral atlântica, terá sido fortemente influenciado pelas mudanças climáticas (clima mais frio e diferentes taxas de recarga) e pelas modificações operadas na massa de água oceânica (composição isotópica, descida do nível mar). É importante referir que perante uma variação climática acentuada poderá ser visível uma variação na composição isotópica das águas subterrâneas (STUTE e DEAK, 1989). Quando a composição isotópica das águas antigas (paleoáguas) é comparada com os valores $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ das águas de precipitação modernas verifica-se, em geral, uma diferença nos valores δ que assinalam uma mudança acentuada das condições climáticas na região, como a observada nas águas subterrâneas de Aveiro (figura 6A). Contudo, o padrão dos resultados é contrário aos registados em sistemas antigos localizados na Europa Central e Grã-Bretanha (BATH *et al.* 1979; ROZANSKI, 1985; STUTE *et al.* 1992), onde os valores $\delta^2\text{H}$ e $\delta^{18}\text{O}$ são mais empobrecidos relativamente aos valores registados na precipitação actual. Em Aveiro, nas paleoáguas, observa-se um enriquecimento isotópico concordante com o fluxo hidráulico natural. Este comportamento poderá ser explicado considerando que durante o último máximo glacial a composição isotópica do oceano estaria enriquecida em cerca de 1,3 a 1,6 ‰ em $\delta^{18}\text{O}$ e cerca de 10 ‰ em $\delta^2\text{H}$, por acumulação de gelo nas calotes polares (HARMON e SCHWARCZ, 1981; CHAPPEL e SHACKLETON, 1986, FAIRBANKS, 1989). Assim, o aquífero Cretácico de Aveiro teria sido recarregado essencialmente pela precipitação originada no primeiro processo de condensação, onde a água infiltrada reflectirá essencialmente as modificações isotópicas ocorridas no oceano e não as variações de temperatura atmosférica induzidas por variações climáticas.



Para a datação das águas subterrâneas através do teor em ^{14}C , o cálculo das idades aparentes envolve correcções que consideram a composição mineralógica da matriz do aquífero. Através do teor em carbono-13, determinado no Carbono Inorgânico Total Dissolvido (CITD) é possível determinar a principal origem do carbono dissolvido no sistema aquoso. Quando num sistema aquoso o carbono tem fundamentalmente uma origem biogénica, o ^{13}C determinado no CITD representa exclusivamente uma origem orgânica ($\delta^{13}\text{C}$ em torno de -25 ‰). No entanto, quando no sistema aquoso o carbono é de origem orgânica e mineral (por exemplo, proveniente da dissolução de carbonatos), os valores de $\delta^{13}\text{C}$ de origem biogénica serão “enriquecidos” pela entrada de carbono resultante da dissolução de minerais carbonatados ($\delta^{13}\text{C}$ em torno de 0 ‰) (CARREIRA, 1998).

Em Aveiro, os valores ($\delta^{13}\text{C}$) projectados em função da distância ao bordo da bacia sedimentar (figura 6B) permitem a identificação de interacções água-rocha (matriz carbonatada, $\delta^{13}\text{C}=0$ ‰), uma vez que uma maior percentagem de espécies carbonatadas induz desvios nos valores de $\delta^{13}\text{C}$. A sua evolução segundo o fluxo subterrâneo revela teores mais empobrecidos ($\delta^{13}\text{C} = -19$ ‰) nas amostras de água pouco evolucionadas, para valores mais enriquecidos ($\delta^{13}\text{C} = -9$ ‰) resultantes dessa interacção água – rocha, mantendo-se constantes após uma certa distância da área de recarga.

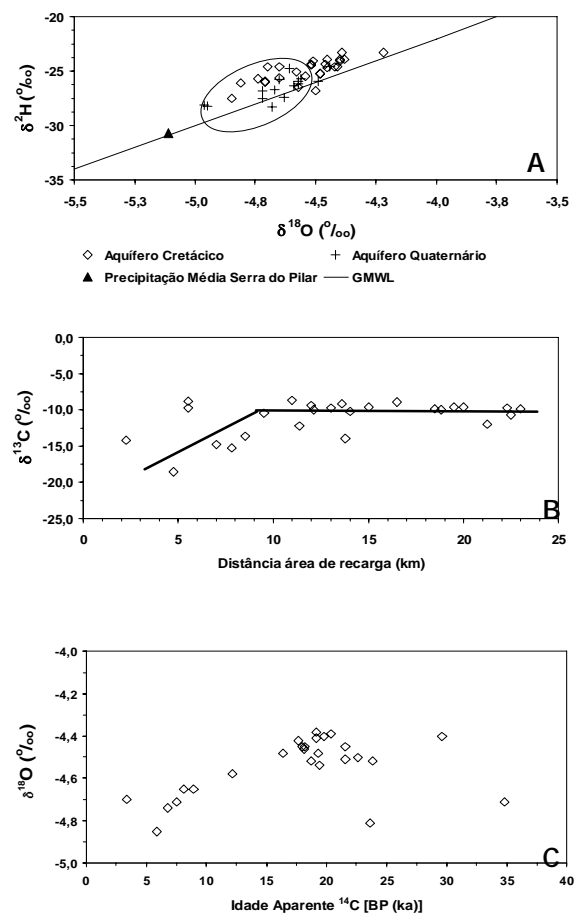
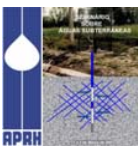


Figura 6 (A) $\delta^2\text{H}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ amostras de água pertencentes ao sistema multiaquífero cretácico e ao sistema quaternário. No diagrama encontra-se representada a composição média da precipitação da estação serra do pilar e a elipse delimita a composição isotópica do sistema aquífero quaternário. (B) variação de teor em carbono-13 ($\delta^{13}\text{C}$) determinado no citd das amostras de água subterrânea em função da distância à área de recarga. (C) projecção dos valores de $\delta^{18}\text{O}$ em função das idades aparentes em ^{14}C (BP) das amostras de água (adaptado de CARREIRA, 1998)



As datações obtidas no sistema multiaquífero Cretácico de Aveiro revelam valores aproximadamente constantes em ^{14}C e conseqüentemente de idades aparentes semelhantes (em torno dos 18 ka BP), entre o km 8 e 16 da área de recarga (figura 6C), o que pode ser atribuído a um gradiente hidráulico bastante superior ao observado actualmente no sistema. Os resultados obtidos permitiram o cálculo das velocidades aparentes que são da ordem de 0,6 m/ano, entre os km 3 e 8 da área de recarga (velocidades aparentes actuais) e têm valores próximos de 3,3 m/ano na região central da bacia (entre os kms 8 e 16), diminuindo as velocidades aparentes na região mais próxima do litoral. O padrão de velocidades de fluxo e o patamar observado reflectem as mudanças do nível do mar (-130 m) durante o último máximo glacial, que terão forçado uma resposta mais dinâmica do sistema (CARREIRA, 1998).

Sistema Quaternário

O aquífero Quaternário representa uma unidade aquífera pouco profunda, sabendo que as amostras de água foram colhidas em nascentes e em furos, na sua maioria com profundidades médias próximas de 20 m, admite-se que este grupo de águas represente a composição isotópica da precipitação actual na região do Baixo Vouga. A composição isotópica oscila entre -29 a -25 ‰ e entre -5,0 a -4,4 ‰, respectivamente para o $\delta^2\text{H}$ e para o $\delta^{18}\text{O}$, em amostragens realizadas em época de estiagem e em época de recarga. Com base nos valores δ foram calculados o coeficiente de correlação entre os valores de $\delta^2\text{H}$ e de $\delta^{18}\text{O}$ e a equação da recta de regressão, respectivamente, $r = 0,83$ e $\delta^2\text{H} = (8,29 \pm 1,07) \delta^{18}\text{O} + 12,06$ ($n = 19$) (figura 6A) (CARREIRA, 1998).

Note-se ainda, que o sistema aquífero superficial é uma unidade de fácil recarga pelas águas de precipitação, estando sujeito às variações sazonais da composição isotópica observadas nas águas de precipitação ao longo do Ciclo Hidrológico. Tratam-se de furos pouco profundos, onde as flutuações isotópicas observadas nos resultados de $\delta^2\text{H}$ e de $\delta^{18}\text{O}$ representam, provavelmente, as variações observadas durante um Ano Hidrológico nas águas de precipitação.

Os teores em ^3H determinados nas amostras de água pertencentes ao aquífero Quaternário oscilam entre 2,7 TU (Dezembro de 1994, amostra 68) e 8,8 TU (Julho de 1994, amostra 67). Teores em ^3H superiores aos atmosféricos, podem relacionarem-se, por vezes, a efluentes industriais, tal como é observado, na região da grande Lisboa - Várzea de Loures, onde foram determinados teores de 30 TU em águas superficiais (ARAÚJO *et al.*, 1998), correspondendo a um efeito local (CARREIRA, 1998).

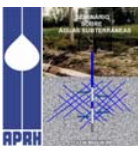
Importa referir que o padrão de evolução da composição isotópica (enriquecimento isotópico) verificado no sistema aquífero da Bacia do Sado e no sistema multiaquífero Cretácico de Aveiro foi observado em trabalhos hidrogeológicos realizados em sistemas aquíferos costeiros na África do Sul (VOGEL *et al.*, 1982), no Haiti (GONFIANTINI e SIMONOT, 1987), na Florida (PLUMMER, 1993) e no Texas que referem enriquecimento isotópico em ^{18}O e em ^2H nas paleoáguas destes sistemas relativamente à composição isotópica das águas de precipitação modernas desses locais.

A diferença de padrão de composição isotópica das paleoáguas (empobrecimento isotópico na Europa Central e enriquecimento isotópico no Sul da Europa) admite-se estar relacionado com a posição de frente polar no último máximo glacial, a Grã-Bretanha e toda a Europa Central estariam cobertas por uma massa de gelo, enquanto que a Península Ibérica, registava um clima mais frio.

4. NOVOS AVANÇOS EM HIDROLOGIA ISOTÓPICA ^{15}N e $^{18}\text{O}_{(\text{NO}_3)}$

Origem da Contaminação Antrópica por Nitratos

A determinação dos valores de $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{18}\text{O}_{(\text{NO}_3)}$ possibilita a identificação da origem do azoto nos sistemas hídricos. A identificação / caracterização de fontes poluentes, por exemplo associadas a fertilizantes, dejectos de animais, descargas de fossas sépticas e azoto do solo poderá ser uma das



áreas de aplicação dessa metodologia. Assim, na região de Aveiro, mais propriamente no sistema aquífero Quaternário, a poluição dos recursos hídricos superficiais e subterrâneos por nitratos (concentrações máximas da ordem dos 140 mg/L) está, em muitos casos, associada à utilização excessiva de fertilizantes, contaminação por efluentes associados à criação de gado quer mesmo pela descarga de efluentes de resíduos urbanos e domésticos. Recorrendo exclusivamente a técnicas tradicionais de análise torna-se difícil senão impossível identificar a origem de nitratos nas águas, quando as quantidades de nitratos induzidas por uma determinada fonte é complexa por sobreposição de fontes pontuais e difusas quer pela coexistência de diversos processos biogeoquímicos capazes de alterar as concentrações em nitratos das águas. Contudo, através das técnicas nucleares de análise, determinação do teor em ^{15}N e ^{18}O em NO_3 , permite avançar um pouco mais neste domínio (figura 7).

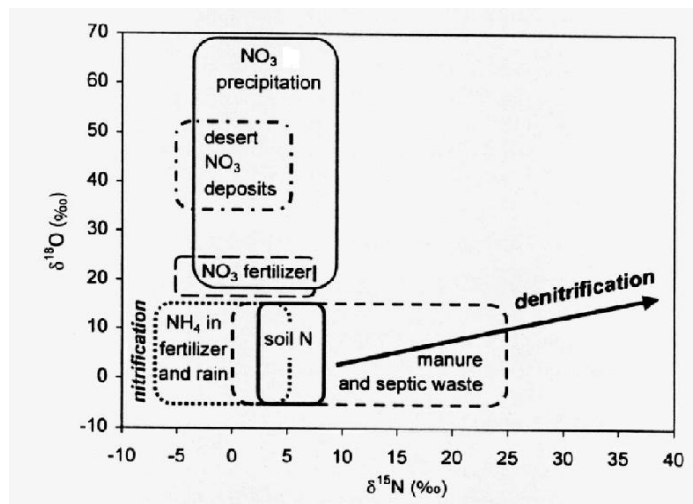


Figura 7 $\delta^{15}\text{N}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ (in KENDALL, 1998)

Neste trabalho pretende-se salientar a importância da determinação dos isótopos estáveis de hidrogénio, carbono, azoto e oxigénio em estudos ambientais como uma técnica/metodologia fundamental na identificação de fontes poluentes (fertilizantes, dejectos de animais, descargas de fossas sépticas e azoto do solo) e na caracterização dinâmica dos sistemas.

Até à data os resultados obtidos (Quadro1) permitem concluir a existência de amostras de água em que o nitrato apresenta uma origem resultante de fossas sépticas, apresentando valores de ^{15}N superiores a 10, existindo também casos de contaminação por nitratos que deverá ser resultante de fertilizantes, precipitação de NO_3 ou ainda azoto do solo.

Avaliando o comportamento dos resultados isotópicos obtidos é possível constatar que não existe qualquer correlação entre os valores de $\delta^{15}\text{N}$ (NO_3) e a composição isotópica das águas em $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ (figura 8A); e ainda a ausência de qualquer variação dos valores em $\delta^{18}\text{O}$ com o aumento da mineralização, apresentando valores relativamente constantes (figura 8B).

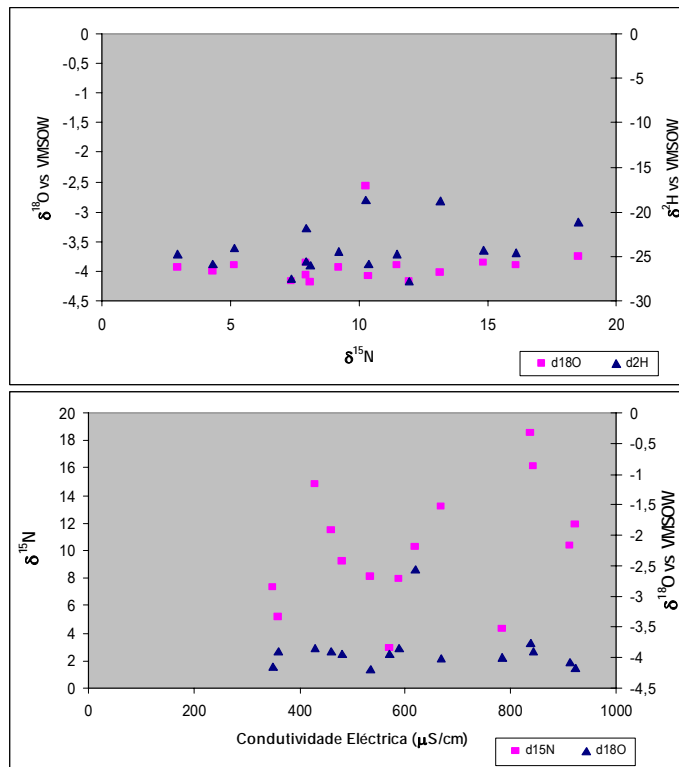


Figura 8 A – $\delta^{15}\text{N}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$; B – Condutividade Eléctrica vs $\delta^{15}\text{N}$ e $\delta^{18}\text{O}$

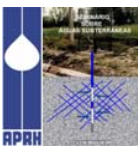
Quadro 1 Resultados da campanha de amostragem (Dezembro 2005) efectuada no sistema aquífero Quaternário de Aveiro

Amostra	pH	CE - uS/cm	T	d^{18}O	d^2H	d^{15}N
1	6,13	837	13	-3.76	-21.2	18,54
2	6,11	668	16	-4.02	-18.8	13,17
3	6,40	923	12	-4.17	-27.8	11,93
4	6,21	844	16	-3.89	-24.6	16,09
7	6,15	429	12	-3.85	-24.3	14,85
9	6,94	913	10	-4.08	-25.9	10,36
10	6,66	482	16	-3.94	-24.5	9,2
11	7,48	588	7	-3.85	-25.6	7,93
12	6,04	350	15	-4.16	-27.5	7,36
13	7,03	460	18	-3.89	-24.7	11,47
14	6,97	535	9	-4.18	-26.0	8,13
15	6,89	570	12	-3.93	-24.7	2,95
16	6,77	360	10	-3.90	-24.1	5,17
18	6,59	620	12	-2.57	-18.7	10,27
25	6,84	785	12	-4.00	-25.9	4,33
26				-4.07	-21.9	7,96



BIBLIOGRAFIA

- ARAGUÁS, L.A.; GONFIANTINI, R. – “*Environmental isotopes in sea water intrusion studies*”. Relatório interno da International Atomic Energy Agency. 1989.
- ARAÚJO, M. F.; JOUANNEAU, J.-M.; VALÉRIO, P.; BARBOSA, T.; GOUVEIA, A.; WEBER, O.; OLIVEIRA, A.; RODRIGUES, A.; DIAS, J.M.A. - Geochemical Tracers of Northern Portuguese Estuarine Sediments on the Shelf. *Progress in Oceanography* 52, 2002, p. 277-297.
- BATH, A.H.; EDMUNDS, W.M.; ANDREWS, J.N.– “Palaeoclimatic trends deduced from hydrochemistry of a Triassic sandstone aquifer, United Kingdom”. In *Isotope Hydrology*, Vol II, International Atomic Energy Agency, 1979, p. 545-568.
- BARBOSA, B.P. – Notícia explicativa da folha 16C Vagos da Carta geológica de Portugal na escala 1:50 000, Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa, 1981, 61 pp.
- BLAVOUX, B; DRAY, M.; FEHRI, A.; OLIVE, P.; GRONING, M; SONNTAG, C.; HAUQUIN, J.-P.; PELISSIER, G.; POUCHAN, P. – Palaeoclimatic and hydrodynamic approach to the Aquitaine basin deep aquifer (France) by means of environmental isotopes and noble gases. In *Isotope Techniques in the Study of Past and Current Environmental Changes in Hydrosphere*. I.A.E.A. Vienna, 1993, p. 293-305.
- CARREIRA, P.M.M. - Paleoáguas de Aveiro. Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro. 1998, 377 p.
- CHAPPEL, J.; SHACKLETON, N.J. - Oxygen isotopes and sea level. *Nature*, Vol. 324, 1986, p. 137-140.
- EPSTEIN, S.; MAYEDA, T.– Variations of ^{18}O content of waters from natural sources. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 4, 1953, p. 213-224.
- GIBSON, J.J.; PROWSE, T.D.; PIETRONIRO, A.; WASSENAAR, L; KOEHLER, G.– Isotope tracing of water balance and climatic variability along the Mackenzie river. In *Isotope Hydrology and Integrated Water Resources Management*. IAEA-CN-104, 2003, p. 65-69.
- GALEGO FERNANDES, P. - *Estudo Hidrogeológico da Bacia do Sado*. Dissertação de Mestrado em Geologia Económica e Aplicada, FCUL, Departamento de Geologia, 2000, 175 pp.
- GALEGO FERNANDES, P. (2004). *Estudo Hidrogeológico dos sistemas aquíferos Sado Sines: Evolução Hidrogeoquímica e Isotópica*. Dissertação para obtenção do grau de Doutor em Geologia, especialidade Hidrogeologia, FCUL, Departamento de Geologia, 213 pp.
- GONFIANTINI, R. & SIMONOT, M.– *Isotopic investigation of groundwater in the Cul-de-Sacplain, Haiti*. In *Isotope Techniques in Water Resources Development*. International Atomic Energy Agency, Vienna, 1987, P. 483-504.
- GONFIANTINI, R.- The δ -notation for expressing stable isotope ratio variations. In *Stable Isotope Hydrology. Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle*. International Atomic Energy Agency. Technical Reports Series Nº 210, Vienna, 1981, p. 35-84.
- GONÇALVES, F; ANTUNES, M.T.– *Carta Geológica de Portugal na escala 1:50 000*, Folha 39 – D (Torrão). Carta e Not. Explicativa. Serv. Geol. Portugal, 1992.
- HARMON, R. S.; SCHWARCZ, H.P.– Changes of ^2H and ^{18}O enrichment of meteoric water and Pleistocene glaciation. *Nature*, Vol. 290, 1981, p. 125-128.~
- MARQUES DA SILVA, M.A. – Hidrogeologia del sistema multiacuífero Cretácico del Bajo Vouga-Aveiro (Portugal). Tese de Doutoramento, Univ. Barcelona, Faculdade de Geologia, 1990, Vol.I, 436 pp.
- I.A.E.A. - *Procedure and technique critique for tritium enrichment by electrolysis at IAEA laboratory*. Technical Procedure nº19, Vienna. 1976, 30 p.
- KENDALL, C. Tracing Nitrogen Sources and cycling in catchments in *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. C.Kendall & J.J. McDonnell eds. Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1998, 519-576.
- PAYNE, B., - Introduction. In *Guidebook on Nuclear Techniques in Hydrology*. International Atomic Energy Agency. Technical Reports Series nº91, Vienna, 1983, p. 1-18.



- PILLA, G.; SACCHI, E.; ZUPPI, G.M.; CIANCETTI, G.; BRAGA, G.– Hydrochemistry and isotope geochemistry as management tools for groundwater resources in multiplayer aquifers: a study case from the Po Plain (Lomellina, south-western Lombardy, Italy). *In* Isotope Hydrology and Integrated Water Resources Management. IAEA-CN-104, 2003, p. 168-169.
- PIMENTEL, N.L.– *O Terciário da Bacia do Sado – Sedimentologia e Análise Tectono-Sedimentar*, Dissertação de Doutoramento, FCUL, Departamento de Geologia, Lisboa,. 1997, 381p.
- PEIXINHO DE CRISTO, F. – Estudo Hidrogeológico do sistema aquífero do Baixo Vouga. Relatório da Direcção Gerla do Rec. Aproveitamento Hidráulicos, 1985, 93 pp.
- PLUMMER, L.N.– Stable isotope enrichment in paleowaters of the southeast Atlantic coastal plain, United States. *Science*, Vol. 262, 1993, p. 2016-2020.
- ROZANSKI, K.– Deuterium and oxygen-18 in european groundwaters – links to atmospheric circulation in the past. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*. Nº 52, 1985, p. 349-363.
- SARAIVA, M.P.S.; BARRADAS, J.; MARQUES DA SILVA, M.A. – Aquífero Cretácico de Aveiro; subsídios para a sua caracterização hidrogeológica. *Hidrogeologia y Recursos Hidráulicos VII*, Assoc. Española de Hidrologia Subterránea, Madrid, 1983, p. 719-730.
- SILVA, S.R., KENDALL, C., WILKINSON, D.H, ZIEGLER, A.C., CHANG, C.C.Y. & AVANZINO, R.J. A new method for collection of nitrate from fresh water and the analysis of nitrogen and oxygen isotope ratios. *Journal of Hydrology* 228, 2000, 22-36.
- STUTE, D.; DEAK, J.– Environmental isotope study (^{14}C , ^{13}C , ^{18}O , D, noble gases) on deep groundwater circulation systems in Hungary with reference to paleoclimate. *Radiocarbon*, 31, 1989, p. 902-918.
- STUTE, M.;SONNATG, C. – “Paleotemperatures derived from noble gases dissolved in groundwater and in relation to soil temperature”. *Isotopes of Noble gases as tracers in environmental studies*. Proceedings Consultants Meeting, IAEA, Vienna, 1992, 111-122
- TANWEER, A.– Importance of clean metallic zinc for hydrogen isotope analysis. *Analytical Chemistry*, Vol. 62, 1990, p. 2158-2160.
- VOGEL, J.C., TALMA, A.S., HEATON, T.H.E.– *The age and isotopic composition of groundwater in the Stampriet artesian Basin, SWA*. Relatório Interno da National Physical Research Laboratory, Council of Scientific and Industrial Research, Pretória, 1982, 90p.